

Bibliographic Information

Secondary non aqueous electrolyte batteries and devices using the batteries. Watanabe, Shoichiro; Iwamoto, Kazuya; Ueda, Atsushi; Nunome, Jun; Koshina, Hizuru. (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., Japan). PCT Int. Appl. (2001), 37 pp. CODEN: PIXXD2 WO 0103226 A1 20010111 Designated States W: CN, KR, US. Designated States RW: AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE. Patent written in Japanese. Application: WO 2000-JP4291 20000629. Priority: JP 99-184931. CAN 134:103242 AN 2001:31794 CAPLUS (Copyright 2003 ACS)

Patent Family Information

<u>Patent No.</u> <u>No.</u>	<u>Kind</u> <u>Date</u>	<u>Date</u>	<u>Application</u>
WO 2001003226 2000-JP4291	A1 20000629	20010111	WO
W: CN, KR, US			
RW: AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE			
JP 2001015158 1999-184931	A2 19990630	20010119	JP
JP 2002050398 2001-166615	A2 19990630	20020215	JP
EP 1215745 2000-940876	A1 20000629	20020619	EP
R: AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LI, LU, NL, SE, MC, PT, IE, FI, CY			

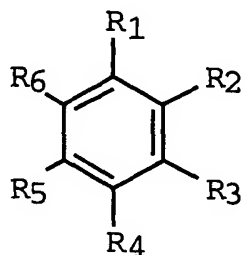
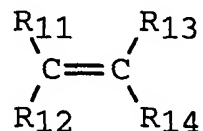
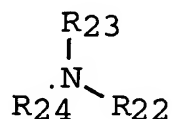
Priority Application

JP 1999-184931	A	19990630
WO 2000-JP4291	W	20000629

Abstract

The batteries have Li contg. multiple oxide cathodes, Li intercalating anodes, and a nonaq. electrolyte soln. in a solvent contg. ≥ 1 org. compd., which has HOMO energy -8.5 to -11.0 eV and

LUMO energy -0.135 to 3.5 eV. The compd. is preferably a benzene deriv. I (R1-6 = H alkyl, aryl, or amino groups, but not all R's being H; and neighboring alkyl groups may join together to form a 5- or 6-membered ring); a substituted ethylene II (R11-14 = H, alkyl, alkoxy, aryl, or oxycarbonyl R15OCO group; and alkyl substituents on the same C atom may joined together to form a 5- or 6-membered ring); or an amine deriv. III (R21-23 = alkyl or aryl groups). The devices may be elec. or electronic devices.

**I****II****III**

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年1 月11 日 (11.01.2001)

PCT

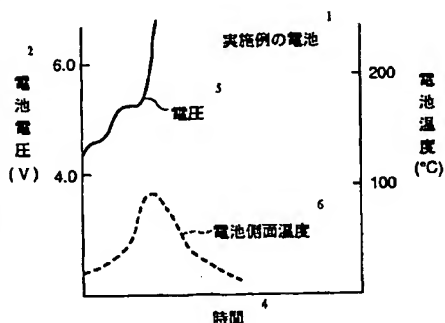
(10) 国際公開番号
WO 01/03226 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 10/40, 2/34 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP00/04291 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 渡邊 庄一郎
(22) 国際出願日: 2000 年6 月29 日 (29.06.2000) (WATANABE, Shoichiro) [JP/JP]; 〒636-0114 奈良県
(25) 国際出願の言語: 日本語 生駒郡斑鳩町法隆寺西1-3-40 Nara (JP). 岩本和也
(26) 国際公開の言語: 日本語 (IWAMOTO, Kazuya) [JP/JP]; 〒593-8304 大阪府堺
(30) 優先権データ: 市家原寺町2-19-20 Osaka (JP). 上田敦史 (UEDA, Atsushi) [JP/JP]; 〒546-0003 大阪府大阪市東住吉区今川
特願平11/184931 1999 年6 月30 日 (30.06.1999) JP 3-8-6 Osaka (JP). 布目 潤 (NUNOME, Jun) [JP/JP]; 〒
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電 614-8332 京都府八幡市橋本新石15-2 Kyoto (JP). 越名
器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUS- 秀 (KOSHINA, Hizuru) [JP/JP]; 〒572-0019 大阪府
TRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府門真市 寝屋川市三井南町30-2-214 Osaka (JP).
大字門真1006番地 Osaka (JP). (74) 代理人: 浅村 皓, 外(ASAMURA, Kiyoshi et al.); 〒
100-0004 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手
町ビル331 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: NON-AQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL AND DEVICE USING THE SAME

(54) 発明の名称: 非水電解液二次電池およびこれを用いた機器



- 1...CELL OF EXAMPLE
2...CELL VOLTAGE (V)
3...CELL TEMPERATURE (°C)
4...TIME
5...VOLTAGE
6...TEMPERATURE OF SIDE SURFACE OF CELL

(57) Abstract: A non-aqueous electrolyte secondary cell comprising an anode, a cathode and a non-aqueous solvent, which can be recharged, wherein the non-aqueous solvent contains an organic compound having a HOMO energy of -8.5 eV to -11.0 eV and a LUMO energy of -0.135 eV to 3.5 eV, as calculated by using the PM3 method for Hamiltonian in semi-empirical molecular orbital method. The secondary cell is excellent in safety and the reliability for a long period of time, and can be used for manufacturing a portable information device having such advantages.

(57) 要約:

再充電可能な正極と負極と非水溶媒とを含む非水電解液二次電池において、半経験的分子軌道計算法でハミルトニアンにPM3法を用いて計算したHOMOエネルギーが-8.5 eV~-11.0 eVであり、かつLUMOエネルギーが-0.135 eV~3.5 eVである有機化合物を非水溶媒に添加する。本発明によれば、安全性と長期信頼性に優れた電池および携帯情報機器が提供される。



(81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

非水電解液二次電池およびこれを用いた機器

5 技術分野

本発明は、非水電解液二次電池およびこれを用いた機器に関する。

背景技術

- 近年、ＡＶ機器あるいはパソコン等の電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として小型、軽量で高エネルギー密度を有する二次電池への要求が高い。この中でリチウムを活性物質とする負極を用いた非水電解液二次電池はとりわけ高電圧、高エネルギー密度を有する電池として期待が大きい。

- 上述の電池では、正極活性物質に４Ｖ級の電圧を示すリチウム含有金属酸化物が用いられ、負極には例えば炭素質材料などのリチウムをインターカレート、デインターカレートできる材料が用いられる。

このような、非水電解液電池において、安全性の確保は最も重要な課題の一つである。

- 特に、リチウムイオン二次電池においては、例えば、充電制御回路の故障等により所定の充電電圧を超えて充電された場合、過充電状態となり、正極のリチウムイオンが過剰に引き抜かれて負極に移動し、所定の設計容量以上のリチウムが負極に吸蔵もしくは負極表面に金属リチウムとして析出することになる。このような状態で更に強制的に充電を続けた場合、電池の内部抵抗が上昇し、ジュール熱による発熱が非常に大きくなり、異常発熱や最悪の場合、熱暴走に至る場合がある。このような課題を解決するために例えば米国特許第４９４３４９７号明細書に記載されるように電池の内圧変化を感知して充電電流を遮断する手段等が一般的に用いられている。

しかし、このような機械的電流遮断機構では、コストダウンが難しい上、電池が小型、薄型化するに従い、構造的に電池内部に挿入することが困難になってきている。

この様な課題に対し、電解液に可逆的な酸化還元反応を起こす添加剤を添加し、レドックスシャトルとして電池内に投入された電気エネルギーを自己消費する方法が提案されている。（例えば、特開平1-206571号公報、特開平6-338347号公報、特開平7-302614号公報など）。

- 5 しかし、このようなレドックスシャトルを用いた方法では、過充電電流が大きくなった場合、電荷移動反応速度、リチウムイオンの移動速度に限界があるため十分に安全であるとは言えない。

- この様な課題に対し、例えば特開平9-50822号公報、特開平10-50342号公報では電池内にメトキシ基とハロゲン基を有する芳香族化合物を添加し、過充電時にこれらの添加剤が重合することにより温度上昇を引き起こし安全性を確保する手段が提案されている。

- また、特開平9-106835号公報、特開平10-321258号公報では電解液にビフェニルやチオフェンを添加し、過充電時にこれらの添加剤が重合し電池の電圧を上げる、電池の内圧を上げる、もしくは導電性高分子を構成し、電池内に電子移動できるパスを生成しめることによって過充電時の熱暴走を防止する方法が提案されている。

発明の開示

- 本発明者らは、このような先行技術を検討した結果、上述のような添加剤を用いた場合、過充電時の安全性が向上する結果が得られているが、通常の使用において電池の本質的な特性であるサイクル特性や保存特性などが著しく低下していることがわかった。

そこでこの様な劣化後の電池を分解、観察して、電池の劣化要因の解析した結果、これらの添加剤が負極表面上で還元分解され、その分解生成物が負極表面を被覆し、放電特性を劣化させていることが明らかとなった。

- 25 本発明はこのような課題を解決するものであり、電池の本質的に必要とされる特性である通常時のサイクル特性、保存特性を良好に維持しつつ、過充電時における安全性が確保された優れた電池を提供するものである。

本発明は、かかる問題を解決するためにリチウム含有複合酸化物を正極活物質とし、リチウムの吸蔵、放出が可能な材料を負極とし、非水溶媒を含む非水電解

液を用い、前記非水電解液中に、半経験的分子軌道計算法でハミルトニアンにPM3法を用いて計算したHOMOエネルギー（最高占有軌道エネルギー）が $-8.5\text{ eV} \sim -11.0\text{ eV}$ であり、且つLUMOエネルギー（最低空軌道エネルギー）が $-0.135\text{ eV} \sim 3.5\text{ eV}$ である有機化合物を電解液添加剤として添加するものである。

添加剤の量として非水溶媒と添加剤との合計に対して $0.1 \sim 20$ 重量%の範囲において添加することが望ましい。

図面の簡単な説明

図1は本発明の実施例および比較例における円筒形電池の縦断面図である。

10 図2は比較例電池の過充電時の電圧・温度挙動を示す図である。

図3は本実施例電池の過充電時の電圧・温度挙動を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明は上記に記載の通り、リチウム含有複合酸化物を正極活物質とし、リチウムの吸蔵、放出が可能な材料を負極とし、非水溶媒を含む非水電解液を用い、

15 前記非水電解液中に、半経験的分子軌道計算法でハミルトニアンにPM3法を用いて計算したHOMOエネルギー（最高占有軌道エネルギー）が $-8.5\text{ eV} \sim -11.0\text{ eV}$ であり、且つLUMOエネルギー（最低空軌道エネルギー）が $-0.135\text{ eV} \sim 3.5\text{ eV}$ である有機化合物を電解液添加剤として添加するものである。

20 添加される有機化合物は電池が通常作動する正極の電位領域（正極に LiCoO_2 、負極に炭素質材料を用いた場合では $3.0 \sim 4.3\text{ V}$ ）において化学的に安定でなければならない、且つ過充電領域において速やかに酸化重合する必要があり、すなわち、適正な電気化学的酸化性を有する必要がある。

本発明者らは、この適正な電気化学的酸化性を最も取り去りやすい占有電子の

25 軌道エネルギーレベル（HOMOエネルギー（最高占有軌道エネルギー））を用いて評価することを試みた。HOMOエネルギーは当業者によく知られているように半経験的分子軌道計算法でハミルトニアンPM3法を用いて計算することが可能である。（最近はMOPACを用いてコンピュータで容易に計算することが出来る：例えば特開平6-333576号公報）

添加される有機化合物の電気化学的耐酸化性とHOMOエネルギーの関係を調査した結果、HOMOエネルギーが $-8.5\text{ eV} \sim -11.0\text{ eV}$ であるときに通常電池が使用される電位領域では安定で、且つ過充電になった場合に効率的に酸化電解重合することがわかった。従って、本発明における添加剤としての有機
5 化合物はHOMOエネルギーが $-8.5\text{ eV} \sim -11.0\text{ eV}$ であることが望ましい。

さらに、本発明において添加される有機化合物は先行技術の添加剤とは異なり、サイクル特性や保存特性を良好に維持するために通常使用される負極の電位領域（Li金属電極基準に対し $0\text{ V} \sim 1.5\text{ V}$ ）において安定であることが必要であ
10 る。本発明者らは、この安定性を耐還元性を尺度として評価することを試みた。

有機化合物の耐還元性は分子軌道のLUMOエネルギー（最低空軌道エネルギー）と相関関係があることが知られている。（例えば特開平5-290882号公報は非水電解液の耐還元性をLUMOエネルギーにより規定している。但し、この公報は添加剤の耐還元性については何ら開示していない。）

15 つまり、LUMOエネルギーが高いほど還元電位が低く、つまり還元されにくい。このようなLUMOエネルギーもHOMOエネルギーと同様に半経験的分子軌道計算法でハミルトニアンにPM3法を用いて計算することができる。

添加される有機化合物の耐還元性とLUMOエネルギーの関係を調査した結果、負極として例えば炭素質材料、SnもしくはSi化合物等を用いた場合、少なく
20 ともLUMOエネルギー（最低空軌道エネルギー）が $-0.135\text{ eV} \sim 3.5\text{ eV}$ であることが望ましく、特に $0.3 \sim 3.5\text{ eV}$ であるとより好ましいことがわかった。

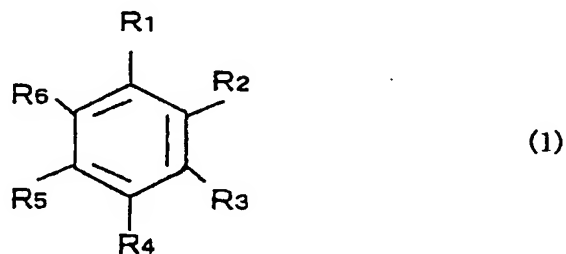
本発明によれば上記に記載した特定のHOMOエネルギーとLUMOエネルギーを有する有機化合物が電解液に添加される。有機化合物は電池が過充電領域にな
25 った際に、正極活物質上で電解重合を開始する。この反応によって正極からリチウムイオンが引き抜かれる反応効率が著しく低下し、正極活物質の熱的な安定性の低下を防止することが出来る。

また、重合により生成した重合体は正極表面に生成するため正極活物質の電荷移動反応を阻害し、電池の内部抵抗を極端に増大させることができ、電源からの

電流を停止させることができる。このようにして、過充電時における安定性が確保される。また、この有機化合物は耐還元性が高いので、有機化合物の分解生成物による負極被覆が抑制され、通常時におけるサイクル特性、保存特性は良好に維持される。

- 5 このような本発明の添加剤としては、芳香族化合物やビニル基を有する化合物が酸化電解重合が起こりやすく、変換効率が高く、有効に酸化電解重合が進行することがわかった。

具体的には、本発明の添加剤としては、下記の式（１）で表され、HOMOエネルギー（最高占有軌道エネルギー）が $-8.5\text{ eV} \sim -11.0\text{ eV}$ であり、
10 かつLUMOエネルギー（最低空軌道エネルギー）が $-0.135\text{ eV} \sim 3.5\text{ eV}$ である芳香族化合物が挙げられる。



15

（式中、R 1～R 6は、独立に、水素原子、アルキル基、アリール基またはアミノ基からなる群から選択される基であり、ただし、水素原子の数は5個以下である。また、隣接する2個のアルキル基によって5員または6員の環を形成してもよい）。

上記式（１）において、アルキル基とは、直鎖または分枝鎖のアルキル基、直鎖または分枝鎖のシクロアルキル基をいい、飽和でもアルケニル置換アルキルのような不飽和でもよい。無置換でも、フッ素原子や塩素原子のようなハロゲン原子、メトキシ基やエトキシ基のようなアルコキシ基、フェニル基のようなア
25 リール基などによって置換されていてもよく、また、シクロアルキル基は、環にS、N、O、Pから選択されるヘテロ原子、好ましくはNを含んでいてもよい。

好ましくは、アルキル基は低級アルキル基であって、低級アルキル基とは、炭素数が1～10の直鎖または分枝鎖のアルキル基または炭素数が3～10の直鎖

または分枝鎖のシクロアルキル基をいう。

好ましい低級アルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ビニル基、アリル基などが挙げられ、環にヘテロ原子を含む好ましいシクロアルキル基としては、ピペラジニル基、ピペリジル基などが挙げられる。

- 5 アリール基とは、1以上の芳香族環を含む基をいう。芳香族環は、S, N, O, Pから選択されるヘテロ原子を含む複素環であってもよく、また、偽芳香族 (pseudoaromatic) であってもよい。偽芳香族とは、正確な意味では芳香族ではないが、電子の非局在化により芳香族と同様にふるまう基、たとえば、フラン、チオフェン、ピロールなどをいう。また、アリール基は、フッ素原子や塩素原子
- 10 のようなハロゲン原子、メチル基やエチル基のようなアルキル基、メトキシ基やエトキシ基のようなアルコキシ基などによって置換されていてもよい。

- 芳香族環の例としては、ベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、1-ベンジルナフタレン、アントラセン、ジヒドロアントラセン、ピリジン、4-フェニルピリジン、3-フェニルピリジン、チオフェン、ベンゾチオフェン、フラン、ピラン、
- 15 イソベンゾフラン、クロメン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、ピリミジン、インドール、インドリジン、イソインドール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、カルバゾールなどが挙げられる。

好ましいアリール基は置換または無置換のフェニル基であり、無置換のものが好ましい。

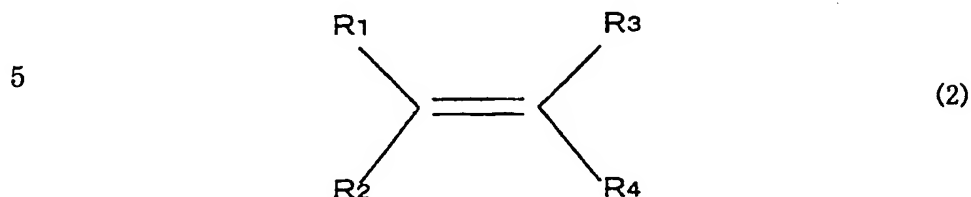
- 20 アミノ基は、フッ素原子や塩素原子のようなハロゲン原子、メチル基やエチル基のような低級アルキル基、メトキシ基やエトキシ基のようなアルコキシ基、フェニル基のようなアリール基などによって置換されていてもよい。

隣接する2個のアルキル基によって形成される環は好ましくは6員の環であり、環の数は好ましくは1～3個である。

- 25 このような式(1)の芳香族化合物の具体例としてはたとえば、ヘキサフェニルベンゼン、フェニルシクロヘキサン、1, 3, 5-トリフェニルベンゼン、p-テルフェニル、ドデカヒドロフェニレン、1-フェニルピペラジン、ジビニルベンゼン、ジシクロヘキシルベンゼンなどが挙げられる。

また、このほかに添加剤として、下記の式(2)で表され、HOMOエネルギー

ー（最高占有軌道エネルギー）は、 $-8.5 \text{ eV} \sim -11.0 \text{ eV}$ であり、かつ
LUMOエネルギー（最低空軌道エネルギー）は、 $-0.135 \text{ eV} \sim 3.5 \text{ eV}$
Vである不飽和化合物が挙げられる。



（式中、 $R_1 \sim R_4$ は、独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリー
10 ル基、 $R_5 \text{OCO}$ —で表されるオキシカルボニル基であり、 R_1 および R_2 ； R_3
および R_4 の隣接する2個のアルキル基によって5員または6員の環を形成し
てもよい）。

上記式（2）においてアルキル基とは、直鎖または分枝鎖のアルキル基、直鎖
または分枝鎖のシクロアルキル基をいい、飽和でも不飽和でもよい。フッ素原子
15 や塩素原子のようなハロゲン原子、メトキシ基やエトキシ基のようなアルコキシ
基、フェニル基のようなアリール基などによって置換されていてもよく、また、
シクロアルキル基は、環にS、N、O、Pから選択されるヘテロ原子を含んでい
てもよい。

好ましくは、アルキル基は低級アルキル基であって、ここで低級アルキル基と
20 は、炭素数が1—10の直鎖または分枝鎖のアルキル基または炭素数が3—10
の直鎖または分枝鎖のシクロアルキル基をいう。

好ましい低級アルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ビ
ニル基、アリル基、メチル基、エチル基、*t*-ブチル基などが挙げられる。

アルコキシ基とは、直鎖または分枝鎖のアルコキシ基、直鎖または分枝鎖のシ
25 クロアルコキシ基をいい、飽和でも不飽和でもよい。フッ素原子や塩素原子のよ
うなハロゲン原子やフェニル基のようなアリール基などによって置換されてい
てもよく、不飽和結合を含んでいてもよい。好ましくは、アルコキシ基は低級アル
コキシ基であって、ここで低級アルコキシ基とは、炭素数が1—10の直鎖また
は分枝鎖のアルコキシ基または炭素数が3—10の直鎖または分枝鎖のシクロア

ルコキシ基をいう。低級アルコキシ基のなかでも、不飽和結合を含む分枝鎖、無置換のアルコキシ基である。

アリール基とは、1以上の芳香族環を含むか、1以上の芳香族環から構成される基をいう。芳香族環は、S, N, O, Pから選択されるヘテロ原子を含む複素
5 環であつてもよく、また、偽芳香族 (pseudoaromatic) であつてもよい。偽芳香族とは、正確な意味では芳香族ではないが、電子の非局在化により芳香族と同様にふるまう基、たとえば、フラン、チオフェン、ピロールなどをいう。また、アリール基は、フッ素原子や塩素原子のようなハロゲン原子、メチル基やエチル基のような低級アルキル基、メトキシ基やエトキシ基のようなアルコキシ基など
10 によって置換されていてもよい。

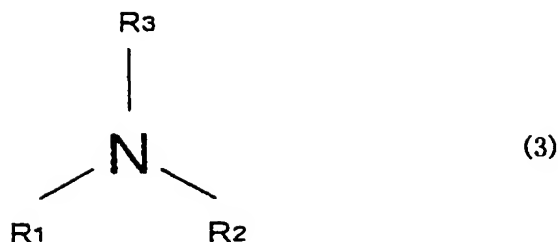
芳香族環の例としては、ベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、1-ベンジルナフタレン、アントラセン、ジヒドロアントラセン、ピリジン、4-フェニルピリジン、3-フェニルピリジン、チオフェン、ベンゾチオフェン、フラン、ピラン、イソベンゾフラン、クロメン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、ピリミジ
15 ン、インドール、インドリジン、イソインドール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、カルバゾールなどが挙げられる。

好ましいアリール基は置換または無置換のフェニル基であり、無置換のものが好ましい。

R⁵OCO-で表されるオキシカルボニル基のR⁵は、アルキル基またはアリ
20 ール基であり、好ましいアルキル基やアリール基は式(2)に関連して上記で述べたとおりであり、これらの中でもメチル基やエチル基が好ましい。

このような式(2)の不飽和化合物の例としては、ビニルシクロヘキサン、*t*-ブチルビニルエーテル、メタクリル酸メチルモノマー、*cis*-スチルベン、メチレンシクロヘキサン、テトラフェニルエチレン、2,3-ジメチル-1,3-
25 -ブタジエンが挙げられる。

また、添加剤は、式(3)で示され、HOMOエネルギー(最高占有軌道エネルギー)は、-8.5 eV~-11.0 eVであり、かつLUMOエネルギー(最低空軌道エネルギー)は、-0.135 eV~3.5 eVである第三アミン類であつてもよい。



5

(式中、R₁～R₃は、独立にアルキル基またはアリール基である)

上記式(3)において、アルキル基とは、直鎖または分枝鎖のアルキル基、直鎖または分枝鎖のシクロアルキル基をいい、飽和でも不飽和でもよい。無置換でも、フッ素原子や塩素原子のようなハロゲン原子、メトキシ基やエトキシ基のよう

10 も、アルコキシ基、フェニル基のようなアリール基などによって置換されていてもよく、また、シクロアルキル基は、環にS、N、O、Pから選択されるヘテロ原子、好ましくはNを含んでいてもよい。

好ましくは、アルキル基は低級アルキル基であって、低級アルキル基とは、炭素数が1～10の直鎖または分枝鎖のアルキル基または炭素数が3～10の直鎖または分枝鎖のシクロアルキル基をいう。

15

好ましい低級アルキル基には、ベンジル基などのフェニル基が置換した低級アルキル基が挙げられる。

アリール基とは、1以上の芳香族環を含む基をいう。芳香族環は、S、N、O、Pから選択されるヘテロ原子を含む複素環であってもよく、また、偽芳香族(pseudoaromatic)であってもよい。偽芳香族とは、正確な意味では芳香族ではないが、電子の非局在化により芳香族と同様にふるまう基、たとえば、フラン、チオフェン、ピロールなどをいう。また、アリール基は、フッ素原子や塩素原子のようなハロゲン原子、メチル基やエチル基のようなアルキル基、メトキシ基やエトキシ基のようなアルコキシ基などによって置換されていてもよい。

20

25

芳香族環の例としては、ベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、1-ベンジルナフタレン、アントラセン、ジヒドロアントラセン、ピリジン、4-フェニルピリジン、3-フェニルピリジン、チオフェン、ベンゾチオフェン、フラン、ピラン、イソベンゾフラン、クロメン、ピロール、イミダゾール、ピラゾール、ピリミジ

ン、インドール、インドリジン、イソインドール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、カルバゾールなどが挙げられる。

好ましいアリール基は置換または無置換のフェニル基やナフチル基であり、無置換のものが好ましい。

- 5 このような式(3)の化合物の例としては、トリベンジルアミンやN-フェニルジベンジルアミンが挙げられる。

また、添加剤として二重結合を1~10個、好ましくは3~7個有し、直鎖部分の炭素数が10~30個であって、HOMOエネルギー(最高占有軌道エネルギー)は、 $-8.5\text{ eV} \sim -11.0\text{ eV}$ であり、かつLUMOエネルギー(最低空軌道エネルギー)は、 $-0.135\text{ eV} \sim 3.5\text{ eV}$ である不飽和鎖状有機化合物であってもよい。

10

このような添加剤としてはスクアレンまたは(E)- β -ファルネセンが挙げられる。

- また、この他にも添加剤としてトリス(4-メトキシフェニル)ホスフィン、
- 15 (1R)-(+)- α ピネン、ジシクロペンタジエン、ジ(エチレングリコール)ジビニルエーテル、9,10-ジヒドロアントラセン、トリプチセン、[2,2]パラシクロファンなどが具体的な例として挙げられる。

さらに、本発明は正極と負極が、電解液を含浸保持することのできる絶縁性の微多孔性ポリオレフィン膜または電解液とポリマーとから本質的になる電解質であって、少なくとも一部がゲル化した電解質を介して対向している非水電解液電池においてより有効に機能する。

20

例えば微多孔性のポリオレフィンフィルムをセパレータとして用いた電池においては、熱溶融に基因するセパレータのシャットダウン機構の発現によって過充電電流を停止させることが可能となる。

- 25 この場合、添加剤を加えていることによって正極からリチウムイオンが引き抜かれる反応効率が著しく低下し、正極活物質の熱的な安定性が保持された状態で電池温度が上昇するので、電池は異常発熱することなく、電流が停止した時点で電池温度は徐々に低下し、安全性を確保することが出来る。

また、電池温度の上昇を感知して充電の回路を切断する機能を持たせた非水電

解液二次電池の充電制御システムと併用することでより信頼性を高めることができる。

- 電池温度の上昇を感知して充電の回路を切断する方法としては正特性サーミスタ（PTC）もしくは温度ヒューズなどが好ましく、これら正特性サーミスタ
- 5 （PTC）もしくは温度ヒューズの作動温度は60～120℃の範囲であるときに最も高い信頼性が得られる。

この様な非水電解液二次電池と非水電解液二次電池を充電する制御システムを搭載することにより、より長期的寿命に優れ高い信頼性と安全性を有する機器が実現可能である。

- 10 なお、本発明における添加剤はレドックスシャトルを目的としていないので酸化反応は不可逆であることが望ましく、酸化還元反応の可逆性を目的とした特開平7-362614号公報、特開平9-50822号公報とは目的が異なるものである。

本発明のその他の構成要素について詳細に述べると下記の通りである。

- 15 本発明で正極活物質に用いるより好ましいリチウム含有複合酸化物としては、
 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 （米国特許第4302518号）、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ （特開昭63-299056号公報）、 $\text{Li}_x\text{Co}_f\text{V}_{1-f}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ （ $\text{M}=\text{Ti}$ 、 V 、 Mn 、 Fe ）、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_b\text{M}_c\text{O}_2$ （ $\text{M}=\text{Ti}$ 、 Mn 、 Al 、 Mg 、 Fe 、 Zr ）、
- 20 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ （ $\text{M}=\text{Na}$ 、 Mg 、 Sc 、 Y 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Ti 、 Zr 、 Cu 、 Zn 、 Al 、 Pb 、 Sb ）

（ここで $x=0\sim1.2$ 、 $y=0\sim0.9$ 、 $f=0.9\sim0.98$ 、 $z=2.0\sim2.3$ 、 $a+b+c=1$ 、 $0\leq a\leq 1$ 、 $0\leq b\leq 1$ 、 $0\leq c\leq 1$ ）があげられる。ここで、上記の x 値は、充放電開始前の値であり、充放電により増減する。

- 25 本発明で正極活物質に用いるリチウム含有複合酸化物はリチウムの炭酸塩、硝酸塩、酸化物又は水酸化物とコバルト、マンガンあるいはニッケル等の遷移金属の炭酸塩、硝酸塩、酸化物又は水酸化物等を所望の組成に応じて粉碎混合し、焼成する、もしくは溶液反応により合成することができる。特に焼成法が好ましく、焼成温度は、混合された化合物の一部が分解、熔融する温度の250～1500

℃である。焼成時間は1～80時間であることが好ましい。焼成ガス雰囲気としては、空気、酸化雰囲気、還元雰囲気いずれでもよく特に限定されない。

本発明においては、複数の異なった正極活物質を併用してもよい。例えば、充放電時の膨張収縮挙動が反対のものをを用いることができる。放電時（リチウムイオン挿入時）に膨張し、充電時（リチウムイオン放出時）に収縮する正極活物質の好ましい例はスピネル型リチウム含有マンガン酸化物であり、放電時（リチウムイオン挿入時）に収縮し、充電時（リチウムイオン放出時）に膨張する正極活物質の好ましい例はリチウム含有コバルト酸化物である。スピネル型リチウム含有マンガン酸化物の好ましい構造式としては、 $Li_{1-x}Mn_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1$) であり、リチウム含有コバルト酸化物の好ましい例としては $Li_{1-x}CoO_2$ ($0 \leq x \leq 1$) である。

本発明における正極合剤中の導電剤は、構成された電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。例えば、天然黒鉛（鱗片状黒鉛など）、人造黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類、フッ化カーボン、銅、ニッケル、アルミニウム、銀等の金属粉末類、酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウィスカー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物あるいはポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料などを単独又はこれらの混合物として含ませることができる。これらの導電剤のなかで、人造黒鉛、アセチレンブラック、ニッケル粉末が特に好ましい。導電剤の添加量は、特に限定されないが、1～50重量%が好ましく、特に1～30重量%が好ましい。カーボンやグラファイトでは、2～15重量%が特に好ましい。

本発明における正極合剤中の好ましい結着剤は、分解温度が300℃以上のポリマーである。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、フッ化ビニルデンーヘキサフルオロ

プロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体（E T F E樹脂）、ポリクロロトリフルオロエチレン（P C T F E）、フッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体（E C T F E）、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン共重合体を挙げる事ができる。特に、この中で最も好ましいのはポリフッ化ビニリデン（P V D F）、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）である。

- 10 正極の集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、材料としてステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、炭素などの他に、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたものが用いられる。特に、アルミニウムあるいはアルミニウム合金が好ましい。これらの材料の表面を酸化することも用いられる。
- 15 また、表面処理により集電体表面に凹凸を付けてもよい。形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群、不織布体の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、1～500μmのものが用いられる。

本発明で用いられる負極材料としては、リチウム、リチウム合金、合金、金属間化合物、炭素、有機化合物、無機化合物、金属錯体、有機高分子化合物等のリチウムイオンを吸蔵・放出できる化合物であればよい。これらは単独でも、組み合わせて用いてもよい。

リチウム合金としては、L i - A l（米国特許4002492号公報等）、L i - A l - M n、L i - A l - M g、L i - A l - S n、L i - A l - I n、L i - A l - C d、L i - A l - T e、L i - G a（特開昭60-257072号）、L i - C d、L i - I n、L i - P b、L i - B i、L i - M g、などが挙げられる。この場合、リチウムの含有量は10%以上であることが好ましい。

合金、金属間化合物としては遷移金属と珪素の化合物や遷移金属とスズの化合物などが挙げられ、特にニッケルと珪素の化合物が好ましい。

炭素質材料としては、コークス、熱分解炭素類、天然黒鉛、人造黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ、黒鉛化メソフェーズ小球体、気相成長炭素、ガラス状炭素類、炭素繊維（ポリアクリロニトリル系、ピッチ系、セルロース系、気相成長炭素系）、不定形炭素、有機物の焼成された炭素などが挙げられ、これらは単独でも、組み合わせて用いてもよい。なかでもメソフェーズ小球体を黒鉛化したもの、天然黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛材料が好ましい。尚、炭素質材料には、炭素以外にも、O、B、P、N、S、SiC、B₄Cなどの異種化合物を含んでもよい。含有量としては0～10重量%が好ましい。

無機化合物としては例えば、スズ化合物、珪素化合物、無機酸化物としては、
10 例えば、チタン酸化物類、タングステン酸化物類、モリブデン酸化物類、ニオブ酸化物類、バナジウム酸化物類、鉄酸化物類等が挙げられる。また、無機カルコゲナイドとしては、例えば、硫化鉄、硫化モリブデン、硫化チタン等が挙げられる。有機高分子化合物としては、ポリチオフェン、ポリアセチレン等の高分子化合物、窒化物としては、コバルト窒化物類、銅窒化物類、ニッケル窒化物類、鉄
15 窒化物類、マンガン窒化物類等を用いることができる。

これらの負極材料を複合して用いても良く、例えば、炭素と合金、炭素と無機化合物などの組み合わせが考えられる。

本発明で用いられる炭素材料の平均粒子サイズは0.1～60μmが好ましい。より好ましくは、0.5～30μmである。比表面積は1～10m²/gである
20 ことが好ましい。また、結晶構造上は、炭素六角平面の間隔（d₀₀₂）が3.35～3.40Åでc軸方向の結晶子の大きさ（LC）が100Å以上の黒鉛が好ましい。

本発明においては正極活物質にLiが含有されているため、Liを含有しない負極材料（炭素など）を用いることができる。また、そのようなLiを含有しない
25 い負極材に、少量（負極材100重量部に対し、0.01～10重量部程度）のLiを含有させておくと、一部のLiが電解質などと反応したりして不活性となっても、上記負極材に含有させたLiで補充することができるので好ましい。上記のように負極材にLiを含有させるには、例えば、負極材を圧着した集電体上に加熱・熔融したリチウム金属を塗布して負極材にLiを含浸させたり、あるいは

は予め電極群中に圧着などによりリチウム金属を貼付し、電解液中で電気化学的に負極材料中にLiをドーピングさせたりすればよい。

負極合剤中の導電剤は、正極合剤中の導電剤同様、構成させた電池において、化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。また、負極材料に炭素質材料を用いる場合は炭素質材料自体が電子伝導性を有するので導電剤を含有してもなくてもよい。

負極合剤中の結着剤としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれであってもよいが、本発明において好ましい結着剤は、分解温度が300℃以上のポリマーである。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、スチレンブタジエンゴム、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE樹脂)、ポリクロロトリフルオロエチレン(PCTFE)、フッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体(ECTFE)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン共重合体を挙げる事ができる。より好ましくは、ステレンブタジエンゴム、ポリフッ化ビニリデンである。なかでも最も好ましいのは、スチレンブタジエンゴムである。

負極の集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば何でもよい。例えば、材料としてステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、炭素などの他に、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタンあるいは銀を処理させたもの、Al-Cd合金などが用いられる。特に、銅あるいは銅合金が好ましい。これらの材料の表面を酸化することも用いられる。また、表面処理により集電体表面に凹凸を付けてもよい。形状は、フォイルの他、フィルム、シート、ネット、パンチされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群

の成形体などが用いられる。厚みは、特に限定されないが、 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ のも
のが用いられる。

電極合剤には、導電剤や結着剤の他、フィラー、分散剤、イオン導電剤、圧力
増強剤及びその他の各種添加剤を用いることができる。フィラーは、構成された
5 電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることがで
きる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラ
ス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、 0
 ~ 30 重量%が好ましい。

本発明における正極・負極は、正極活物質あるいは負極材料を含む合剤層の他
10 に、集電体と合剤層の密着や導電性、サイクル特性、充放電効率の改良等の目的
で導入する下塗り層や、合剤層の機械的保護や化学的保護の目的で導入する保護
層などを有してもよい。この下塗り層や保護層は、結着剤や導電剤粒子、導電性
を持たない粒子などを含む事ができる。

本発明における非水電解液は、少なくとも1種以上の非環状エステルを含む非
15 水溶媒と、その溶媒に溶解するリチウム塩とから構成されている。

非環状エステルとしてはジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネ
ート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、ジプロピルカーボネ
ート（DPC）などの非環状カーボネート類、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピ
オン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの脂肪族カルボン酸エステル類が挙げられ
20 る。これらの中でも、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメ
チルカーボネートなどの非環状カーボネート類が好ましい。

非水溶媒は、このほかにエチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネ
ート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、ビニレンカーボネート（VC）
などの環状カーボネート類、γ-ブチロラクトン等のγ-ラクトン類、1, 2-
ジメトキシエタン（DME）、1, 2-ジエトキシエタン（DEE）、エトキシ
25 メトキシエタン（EME）等の非環状エーテル類、テトラヒドロフラン、2-メ
チルテトラヒドロフラン等の環状エーテル類、ジメチルスルホキシド、1, 3-
ジオキソラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソ
ラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグライム、

リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1, 3-プロパンサルトン、アニソール、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドンなどの非プロトン性有機溶媒を含んでいてもよく、これらの一種または二種以上を混合して使用してもよい。なかでも環状カーボネートと非環状カーボネートとの混合系または環状カーボネートと非環状カーボネート及び脂肪族カルボン酸エステルとの混合系を主成分とすることが好ましい。

これらの溶媒に溶解するリチウム塩としては、例えば LiClO_4 、

- 10 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCl 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ （特開昭57-74974号公報）、低級脂肪族カルボン酸リチウム（特開昭60-41, 733号公報）、 LiCl 、 LiBr 、 LiI （特開昭60-247265号公報）、
- 15 クロロボランリチウム（特開昭61-165957号公報）、四フェニルホウ酸リチウム（特開昭61-214376号公報）等を挙げることができ、これらを使用する電解液等に単独又は二種以上を組み合わせ使用することができるが、特に LiPF_6 を含ませることがより好ましい。

- 本発明における特に好ましい非水電解液は、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートを少なくとも含み、リチウム塩として LiPF_6 を含む電解液である。これら電解液を電池内に添加する量は、特に限定されないが、正極活物質や負極材料の量や電池のサイズによって必要量用いることができる。リチウム塩の非水溶媒に対する溶解量は、特に限定されないが、 $0.2 \sim 2 \text{ mol/l}$ が好ましい。特に、 $0.5 \sim 1.5 \text{ mol/l}$ とすることがより好ましい。

- 25 また、上記電解液には必要に応じて、本発明の効果を損ねない範囲において、公知の添加剤をさらに加えてもよい。この電解液は、通常、多孔性ポリマー、ガラスフィルタ、不織布などのようなセパレータに含浸あるいは充填させて使用される。

また、電解液を不燃性にするために含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三

弗化塩化エチレンを電解液に含ませることができる。また、高温保存に適性をもたせるために電解液に炭酸ガスに含ませることができる。

- また、有機固体電解質に上記非水電解液を含有させたゲル電解質を用いることもできる。上記有機固体電解質とは、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリホスファゼン、ポロアジリジン、ポリエチレンスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレンなどやこれらの誘導体、混合物、複合体などの高分子マトリックス材料が有効である。特に、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体やポリフッ化ビニリデンとポリエチレンオキシライドの混合物が好ましい。
- 10 セパレータとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機会的強度を持ち、絶縁性の微多孔性薄膜が用いられる。また、80℃以上で孔を閉塞し、抵抗をあげる機能を持つことが好ましい。耐有機溶剤性と疎水性からポリプロピレン、ポリエチレンなどの単独又は組み合わせたオレフィン系ポリマーあるいはガラス繊維などからつくられたシートや不織布が用いられる。セパレータの孔径は、電極
- 15 シートより脱離した活物質、結着剤、導電剤が透過しない範囲であることが望ましく、例えば、0.01～1μmであるものが望ましい。セパレータの厚みは、一般的には、10～300μmが用いられる。また、空孔率は、電子やイオンの透過性と素材や膜圧に応じて決定されるが、一般的には30～80%であることが望ましい。
- 20 電池の形状はコイン型、ボタン型、シート型、円筒型、扁平型、角型などいずれにも適用できる。電池の形状がコイン型やボタン型のときは、正極活物質や負極材料の合剤はペレットの形状に圧縮されて主に用いられる。そのペレットの厚みや直径は電池の大きさにより決められる。また、電池の形状がシート型、円筒型、角型のとき、正極活物質や負極材料の合剤は、集電体の上に塗布（コート）、
- 25 乾燥、圧縮されて、主に用いられる。塗布方法は、一般的な方法を用いることができる。例えば、リバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、カーテン法、グラビア法、バー法、キャストイング法、ディップ法及びスクイーズ法を挙げることができる。そのなかでもブレード法、ナイフ法及びエクストルージョン法が好ましい。塗布は、0.1～100m

- ／分の速度で実施されることが好ましい。この際、合剤の溶液物性、乾燥性に合わせて、上記塗布方法を選定することにより、良好な塗布層の表面状態を得ることができる。塗布は、片面ずつ逐時でも両面同時でもよい。また、塗布層を集電体の両側に設けるのが好ましく、一方の面の塗布層が合剤層を含む複数層から構成されているのも良い。合剤層は、正極活物質や負極材料のようにリチウムイオンの挿入放出に係わる物質の他に、結着剤の導電材料などを含む。合剤層の他に、活物質を含まない保護層、集電体上に設けられる下塗り層、合剤層間に設けられる中間層等を有していてもよい。これらの活物質を有さない層は、導電性粒子や絶縁性粒子、結着剤を含むのが好ましい。
- 10 また、塗布は連続でも間欠でもストライプでもよい。その塗布層の厚み、長さや巾は、電池の大きさにより決められるが、片面の塗布層の厚みは、ドライ後の圧縮された状態で、 $1 \sim 2000 \mu\text{m}$ が特に好ましい。

- ペレットやシートの乾燥又は脱水方法としては、一般に採用されている方法を利用することができる。特に、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線及び低湿風を単独あるいは組み合わせて用いることが好ましい。温度は $80 \sim 350^\circ\text{C}$ の範囲が好ましく、特に $100 \sim 250^\circ\text{C}$ の範囲が好ましい。含水量は、電池全体で 2000 ppm 以下が好ましく、正極合剤、負極合剤や電解質ではそれぞれ 500 ppm 以下にすることがサイクル性の点で好ましい。シートのプレス法は、一般に採用されている方法を用いることができるが、特に金型プレス法やカレンダープレス法が好ましい。プレス圧は、特に限定されないが、 $0.2 \sim 3 \text{ t/cm}^2$ が好ましい。カレンダープレス法のプレス速度は、 $0.1 \sim 50 \text{ m/分}$ が好ましい。プレス温度は、室温 $\sim 200^\circ\text{C}$ が好ましい。負極シートに対する正極シートの幅の比率は、 $0.9 \sim 1.1$ が好ましい。特に、 $0.95 \sim 1.0$ が好ましい。正極活物質と負極材料の含有量比は、化合物種類や合剤処方により異なるため、限定できないが、容量、サイクル性、安全性の観点で最適な値に設定できる。
- 20
- 25

尚、本発明における電極の巻回体は、必ずしも真円筒形である必要はなく、その断面が楕円である長円筒形や長方形等の角柱状の形状であっても構わない。

本発明の好ましい組み合わせは、上記の化学材料や電池構成部品の好ましいも

- のを組み合わせることが好ましいが、特に正極活物質として、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ （ここで $0 \leq x \leq 1$ ）を含み、導電剤としてアセチレンブラックも共に含む。正極集電体はステンレス鋼かアルミニウムから作られている、ネット、シート、箔、ラスなどの形状をしている。負極材料として
- 5 はリチウム金属単独ではなく、合金、炭素質材料等少なくとも1種の化合物を含むことが好ましい。負極集電体はステンレス鋼か銅から作られている、ネット、シート、箔、ラスなどの形状をしている。正極活物質あるいは負極材料とともに用いる合剤には、電子伝導剤としてアセチレンブラック、黒鉛などの炭素材料を混合してもよい。結着剤はポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン
- 10 などの含フッ素熱可塑性化合物、アクリル酸を含むポリマー、スチレンブタジエンゴム、エチレンプロピレンターポリマーなどのエラストマーを単独あるいは混合して用いることができる。また、電解液として、エチレンカーボネート、さらに、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどの環状、非環状カーボネートあるいはそれらに酢酸メチル、プロピオン酸メ
- 15 チルなどの脂肪族カルボン酸エステル化合物を加えた組み合わせ、リチウム塩として、 LiPF_6 を含むことが好ましい。さらに、セパレータとして、ポリプロピレンあるいはポリエチレンの単独またはそれらの組み合わせが好ましい。電池の形状は、円筒形、扁平形、薄形、角形など、どのような形状でもよい。電池には、誤動作にも安全を確保できる手段（例、内圧開放型安全弁、電流遮断型安全
- 20 弁、高温で抵抗を上げるセパレータ）を備えることが好ましい。

実施例

以下、本発明の実施例を図面を参照しながら説明する。

（実施例1）

- 図1に本実施例で用いた円筒形電池の縦断面図を示す。図において、1は耐有機電解液性のステンレス鋼板を加工した電池ケース、2は安全弁を設けた封口板、
- 25 3は絶縁パッキングを示す。4は極板群であり、正極および負極がセパレータを介して複数回渦巻状に巻回されてケース1内に収納されている。そして上記正極からは正極リード5が引き出されて封口板2に接続され、負極からは負極リード6が引き出されて電池ケース1の底部に接続されている。7は絶縁リングで極板

群4の上下部にそれぞれ設けられている。以下、正、負極板等について詳しく説明する。

正極は Li_2CO_3 と Co_3O_4 とを混合し、 900°C で10時間焼成して合成した LiCoO_2 の粉末の重量に対して、アセチレンブラック3%、フッ素樹脂系結着剤7%を混合し、カルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させて正極合剤ペーストとした。厚さ $30\mu\text{m}$ のアルミ箔に正極合剤ペーストを塗工し、乾燥後圧延して厚さ 0.18mm 、幅 37mm 、長さ 390mm の正極板とした。

負極はメソフェーズ小球体を 2800°C の高温で黒鉛化したもの（以下メソフェーズ黒鉛と称す）を用いた。このメソフェーズ黒鉛の重量に対して、スチレン/ブタジエンゴム5%を混合した後、カルボキシメチルセルロース水溶液に懸濁させてペースト状にした。そしてこの負極合剤ペーストを厚さ 0.02mm のCu箔の両面に塗工し、乾燥後圧延して、厚さ 0.20mm 、幅 39mm 、長さ 420mm の負極板とした。

そして、正極板にはアルミニウム製、負極板にはニッケル製のリードをそれぞれ取り付け、厚さ 0.025mm 、幅 45mm 、長さ 950mm のポリプロピレン製セパレータを介して渦巻状に巻回し、直径 17.0mm 、高さ 50.0mm の電池ケースに納入した。電解液にはECとDECとMPとを $30:50:20$ の体積比で混合した溶媒に 1mol/l の LiPF_6 を溶解したものをを用い、電解液の添加剤として、式(1)に該当する有機化合物としてヘキサフェニルベンゼン、p-テルフェニル、1-フェニルピペラジン、1,2,3,4-テトラヒドロイソキノリン、フェニルシクロヘキサン、1,3,5-トリフェニルベンゼン、ドデカヒドロトリフェニレン、ジビニルベンゼンを有機溶媒と添加剤の総量に対して2重量%添加し、これを注液した後封閉し、本発明の電池1~9とした。

(実施例2)

電解液の添加剤として、式(2)に該当する有機化合物としてt-ブチルビニルエーテル、メタクリル酸メチルモノマー、ビニルシクロヘキサン、2,3-ジメチルー1,3-ブタジエンを用いた以外は(実施例1)と同様に渦巻型の筒型電池を構成した。これを本発明の電池10~14とした。

(実施例3)

電解液の添加剤として、式（３）に該当する有機化合物としてトリベンジルアミン、*N*-フェニルジベンジルアミンを用いた以外は（実施例１）と同様に渦巻型の筒型電池を構成した。これを本発明の電池１５，１６とした。

（実施例４）

- ５ 電解液の添加剤として二重結合を１～１０個有し、直鎖部分の炭素数が１０～３０個である不飽和鎖状有機化合物に該当する有機化合物としてスクアレンもしくは（*E*）- β -ファルネセンを用いた以外は（実施例１）と同様に渦巻型の筒型電池を構成した。これを本発明の電池１５，１６とした。

（実施例５）

- １０ 電解液の添加剤としてトリス（４-メトキシフェニル）ホスフィン、（１*R*）-（+）- α ピネン、ジシクロペンタジエン、ジ（エチレングリコール）ジビニルエーテル、９，１０-ジヒドロアントラセン、トリプチセン、〔２，２〕パラシクロファンを用いた以外は（実施例１）と同様に渦巻型の筒型電池を構成した。これを本発明の電池１９～２５とした。

- １５ （比較例１）

比較例として、電解液の添加剤を加えない電池を（実施例１）と同様に渦巻型の筒型電池を構成した。これを比較の電池（電池２６）とした。

（比較例２）

- 比較例として、電解液の添加剤としてビフェニル、チオフェン、３-クロロチ
２０ オフェンを用いた以外は（実施例１）と同様に渦巻型の筒型電池を構成した。これを比較の電池（電池２７～２９）とした。

- 次に、本発明の電池１～２５と比較の電池２６～２９を各５セルずつ用意して、環境温度２０℃で、充電電圧４．２Ｖ、充電時間２時間の制限電流５００ｍＡの定電圧充電を行った充電状態の電池の１Ａでの放電特性を調べた後、充電状態
２５ ８０℃で５日間保存し、保存後の電池についても同様の条件で充電、放電を行い保存後の容量回復率（保存後の容量／保存前の容量×１００（％））を求めた結果を表１～６に示す。

また、これらを各２０セルずつ用意し、充電状態からさらに１Ａで過充電を行い、電池が異常発熱するかどうかを確認した。表１～６に２０セル中異常発熱が

発生したセル数を示した。

表 1 (実施例 1)

No.	添加剤	HOMO	LUMO	保存後回復率	過充電試験
1	ヘキサフェニルベンゼン	-9.442	0.0813	91.2	0/20
2	p-テルフェニル	-9.3829	0.0474	93.7	0/20
3	p-フェニルピペラジン	-8.8402	0.3045	94.8	0/20
4	1,2,3,4-テトラヒドロイソキノリン	-9.1063	0.3747	92.8	0/20
5	フェニルシクロヘキサン	-9.4288	0.3961	92.3	0/20
6	1,3,5-トリフェニルベンゼン	-9.5698	0.1704	93.7	0/20
7	ドデカヒドロトリフェニレン	-8.8282	0.5063	91.4	0/20
8	ジビニルベンゼン	-9.0738	-0.1222	91.7	0/20
9	1,4-ジシクロヘキシルベンゼン	-9.2999	0.3508	91.7	0/20

表 2 (実施例 2)

15

No.	添加剤	HOMO	LUMO	保存後回復率	過充電試験
10	n-ブチルビニルエーテル	-9.3128	1.4402	93.5	0/20
11	メタクリル酸メチルモノマー	-10.56	0.4128	91.5	0/20
12	ビニルシクロヘキサン	-10.124	1.1991	91.7	0/20
13	2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン	-9.5072	0.6255	91.5	0/20
14	メチレンシクロヘキサン	-9.8256	1.1529	94.6	0/20

表 3 (実施例 3)

25

No.	添加剤	HOMO	LUMO	保存後回復率	過充電試験
15	トリベンジルアミン	-9.0909	0.1285	94.8	0/20
16	N-フェニルジベンジルアミン	-9.2571	0.2468	92.6	0/20

表 4 (実施例 4)

5

No.	添加剤	HOMO	LUMO	保存後回復率	過充電試験
17	スクアレン	-9.2002	0.9853	93.4	0/20
18	(E)- β -ファルネセン	-9.3018	0.3382	91.5	0/20

表 5 (実施例 5)

10

No.	添加剤	HOMO	LUMO	保存後回復率	過充電試験
19	トリス(4-メトキシフェニル)ホスフィン	-8.7072	0.1294	94.1	0/20
20	(1R,4R)- α -ピネン	-9.6117	1.1448	94.3	0/20
21	ジシクロペンタジエン	-9.5743	0.9682	93.2	0/20
22	ジ(エチレングリコール)ジビニルエーテル	-9.5991	1.1676	92.5	0/20
23	9,10-ジヒドロアントラセン	-9.171	0.3121	91.7	0/20
24	トリブチセン	-9.2378	0.1824	93.9	0/20
25	[2.2]パラシクロファン	-8.9716	0.2534	91.1	0/20

15

表 6 (比較例 1, 2)

20

No.	添加剤	HOMO	LUMO	保存後回復率	過充電試験
26	なし			93.9	8/20
27	ビフェニル	-9.1449	-0.1419	78.4	0/20
28	チオフエン	-9.5429	-0.1917	72.3	0/20
29	3-クロロチオフエン	-9.2515	-0.4247	69.6	0/20

25

表 6 に示したように、添加剤を加えない電池 26 については、過充電を行った場合、20セル中8セルにおいて異常発熱の現象が認められた。従来では、充電電圧の保護回路と、電流遮断機構による複数の安全性機構を設けることによって電池の安全性を確保してきたが、例えば本比較例 1 のように安全性保護を行わな

い場合はこのような異常発熱が起こりうる。

図2に比較例1（電池26）の過充電時の電圧と電池側面温度を測定した結果を示す。

過充電を行うことにより、まず正極中のリチウムが引き抜かれ、その後、正極
5 の電子抵抗の増大、電解液の酸化分解による液抵抗の増大、液の枯渇等に基づき電池温度が上昇し、セパレータの熔融温度では既に熱安定性が低下しているために異常発熱が生じていることがわかる。

これに対し、表1～表5に示したように、本発明の添加剤を加えた電池1～2
5 では、過充電試験を行っても異常発熱は認められなかった。本実施例の代表例
10 として、実施例1のヘキサフェニルベンゼンを添加した電池の過充電挙動を図3に示した。

本実施例においては、過充電が開始されるとすぐに電池電圧が著しく上昇し、
電池の分極特性が悪くなっていることがわかる。これに伴い、電池温度も早くか
ら上昇し、セパレータの熔融温度において電流が流れなくなり電池温度は異常発
15 熱することなく安全に温度が低下する。

これは、過充電において正極中のリチウムが引き抜かれるよりも優先的に添加
剤が酸化重合により正極表面に抵抗の高い酸化重合膜を生成し、分極が大きくな
ることによって電解液の分解が支配的に進行し、正極の熱安定性が低下する以前
に電解液の枯渇、もしくはセパレータのシャットダウンによって電池に電流が流
20 れなくなる為である。

当然、電池温度の上昇を感知して充電の回路を切断する機能として、正特性サ
ーミスタ（PTC）もしくは温度ヒューズを設けることで更に電池充電システム
として信頼性を向上させることが出来る。正特性サーミスタ（PTC）もしくは
温度ヒューズの作動温度は正極活物質が熱的に安定な温度で作動し、且つ電池機
25 器の一般的な環境温度では作動しないことが必須であるため60～120℃の範
囲であるのが望ましい。

また、本実施例で用いた添加剤は負極における耐還元性に優れるため、比較例
2で用いた従来の添加剤に比べ、高温での保存特性が優れていた。

以上のように、本発明の添加剤を用いることにより、過充電時においても安全

で、且つ高温保存特性の良好な極めて信頼性の高い電池が実現できることがわかった。

- また、添加剤の濃度に対する検討を行った結果、0.1重量%以上で安全性の向上が認められた。添加量が20重量%以上では、電池の放電特性が悪くなり始めた。これは、電解液自身の電気伝導率が減少したためと考えられる。

このことから、電解液への添加剤の添加量は0.1～20重量%の範囲であることが望ましい。

なお、本発明は本実施例に限定されるものではない。

産業上の利用可能性

- 10 以上のように本発明は、HOMOエネルギーが $-8.5\text{ eV} \sim -11.0\text{ eV}$ であり、かつLUMOエネルギーが $-0.135\text{ eV} \sim 3.5\text{ eV}$ である添加剤を電解液中溶媒と添加剤の合計に対し、0.1～20重量%の範囲において添加することを特徴とする、非水電解液二次電池である。本発明の添加剤を加えることにより、過充電時にも安全で、且つ保存特性に優れた高い信頼性を持つ電池が
- 15 実現できる。この電池はセパレータとして、微多孔性ポリオレフィン膜を用いると更に信頼性が向上する。

また、電池温度の上昇を感知して充電の回路を切断する充電制御手段を持たせることにより更に信頼性の高い非水電解液二次電池を提供することが出来る。

- このような非水電解液二次電池を用いることによって安全性が高く、長期的に
- 20 寿命特性の優れた携帯電話、携帯情報端末機器、カムコーダ、パーソナルコンピュータ、PDA、携帯音響機器、電気自動車、ロードレベリング用電源などの機器を提供することができる。

請求の範囲

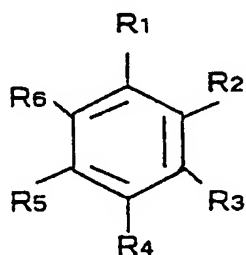
1. リチウム含有複合酸化物を含む正極；リチウムの吸蔵、放出が可能な材料を含む負極；および非水溶媒と少なくとも1種の有機化合物を含む非水電解液を含む非水電解液二次電池であって、

半経験的分子軌道計算法においてハミルトニアンにPM3法を用いて計算した前記有機化合物のHOMOエネルギー（最高占有軌道エネルギー）は $-8.5\text{ eV} \sim -11.0\text{ eV}$ であり、かつLUMOエネルギー（最低空軌道エネルギー）は $-0.135\text{ eV} \sim 3.5\text{ eV}$ であり、

- 10 前記有機化合物の総量は、前記非水溶媒と前記有機化合物の総量に対して0.1～20重量%の範囲にある非水電解液二次電池。

2. 前記有機化合物が式（1）で示される芳香族化合物である請求項1記載の非水電解液二次電池。

15



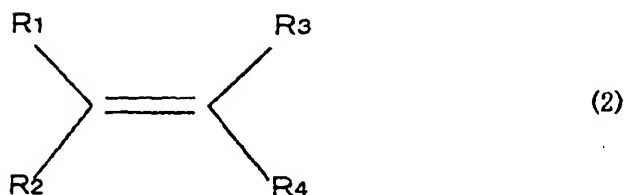
(1)

- 20 (式中、R1～R6は、独立に、水素原子、アルキル基、アリール基またはアミノ基からなる群から選択される基であり、ただし、水素原子の数は5個以下である。また、隣接する2個のアルキル基によって5員または6員の環を形成してもよい)。

3. 前記式（1）で示される化合物がヘキサフェニルベンゼン、p-テルフェニル、1-フェニルピペラジン、1,2,3,4-テトラヒドロイソキノリン、
25 フェニルシクロヘキサン、1,3,5-トリフェニルベンゼン、ドデカヒドロトリフェニレン、ジビニルベンゼン、1,4-ジシクロヘキシルベンゼンからなる群から選ばれた芳香族化合物である請求項2記載の非水電解液二次電池。

4. 前記有機化合物が式（2）で示される化合物である請求項1記載の非水電解液二次電池。

28

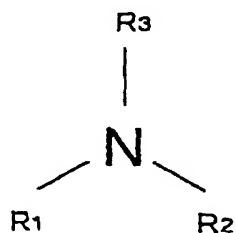


- 5 (式中、R 1 ～R 4 は、独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリー
ル基、R 5 O C O - で表されるオキシカルボニル基であり、R 1 および R 2 ; R
3 および R 4 の隣接する 2 個のアルキル基によって 5 員または 6 員の環を形成し
てもよい)。

5. 前記式 (2) で示される化合物が t - ブチルビニルエーテル、メタクリル
10 酸メチルモノマー、ビニルシクロヘキサノン、2, 3 - ジメチル - 1, 3 - ブタ
ジエン、メチレンシクロヘキサノンからなる群から選ばれた化合物である請求項
4 記載の非水電解液二次電池。

6. 前記有機化合物が式 (3) で示される化合物である請求項 1 記載の非水電
解液二次電池。

15



- 20 (式中、R 1 ～R 3 は、独立にアルキル基またはアリール基である)

7. 前記式 (3) で示される化合物がトリベンジルアミン、N - フェニル - ジ
ベンジルアミンからなる群から選ばれた化合物である請求項 6 記載の非水電解液
二次電池。

8. 前記有機化合物が、二重結合を 1 ～ 1 0 個を有し、直鎖部分の炭素数が 1
25 0 ～ 3 0 個である不飽和鎖状有機化合物である請求項 1 記載の非水電解液二次電
池。

9. 前記不飽和鎖状有機化合物がスクアレンまたは (E) - β - ファルネセン
である請求項 8 記載の非水電解液二次電池。

- 10 前記有機化合物が、トリス (4 - メトキシフェニル) ホスフィン、(1

R) - (+) - α ピネン、ジシクロペンタジエン、ジ(エチレングリコール)ジビニルエーテル、9, 10-ジヒドロアントラセン、トリプチセン、[2, 2]パラシクロファンからなる群から選ばれた有機化合物である請求項1記載の非水電解液二次電池。

- 5 11. 非水電解液は請求項1-10のいずれか一項に記載の有機化合物を含み、正極と負極とが、非水電解液を含浸保持することのできる絶縁性の微多孔性ポリオレフィン膜または非水電解液とポリマーとから本質的になる電解質であって、少なくとも一部がゲル化した電解質を介して対向している請求項1-10記載の非水電解二次電池。

- 10 12. 非水電解液二次電池の電池温度の上昇を感知して充電の回路を切断する充電制御手段を有する請求項1-11記載の非水電解液二次電池。

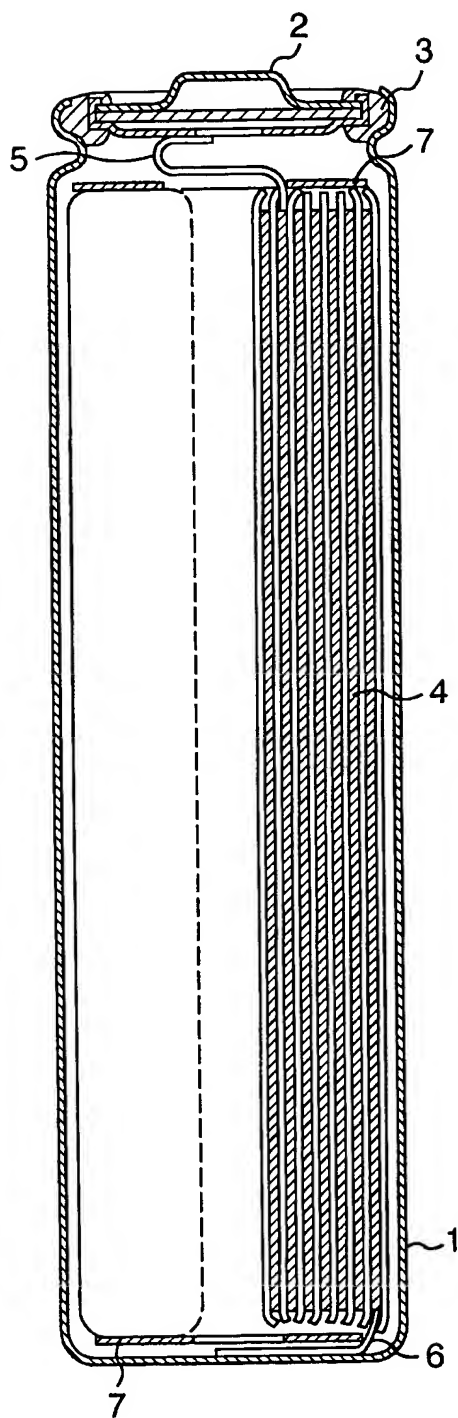
13. 前記電池温度の上昇を感知して充電の回路を切断する手段が、正特性サーミスタ(PTC)または温度ヒューズである請求項12記載の非水電解液二次電池。

- 15 14. 前記正特性サーミスタ(PTC)または前記温度ヒューズの作動温度が60~120℃の範囲である請求項13記載の非水電解液二次電池。

15. 請求項1~14のいずれかに記載の非水電解液二次電池を搭載した携帯電話、携帯情報端末機器、カムコーダー、パーソナルコンピュータ、PDA、携帯音響機器、電気自動車、ロードレベリング用電源からなる群から選ばれる機器。

1 / 2

FIG. 1



2 / 2

FIG. 2

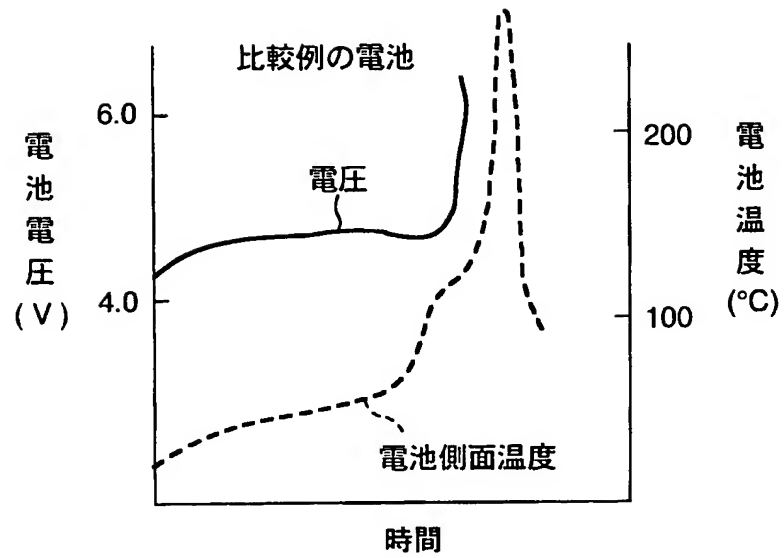
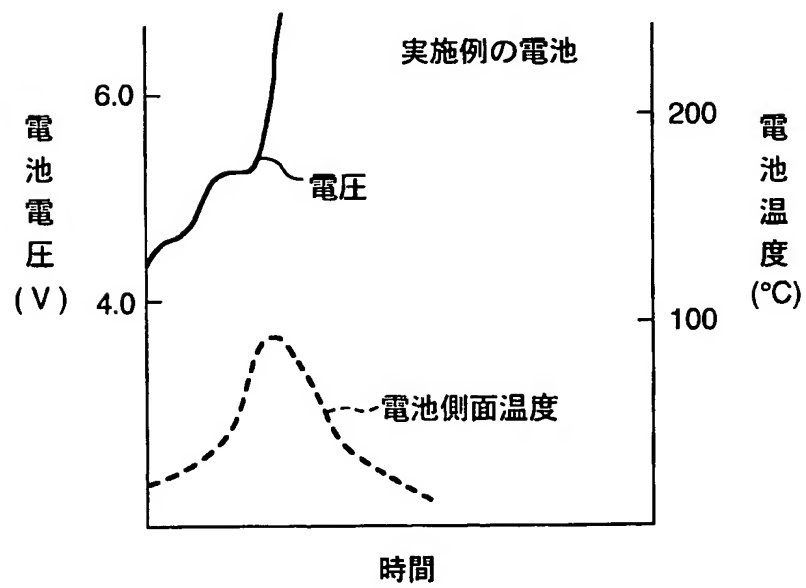


FIG. 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04291

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷. H01M 10/40, H01M 2/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷. H01M 10/40, H01M 2/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
EX	JP, 2000-58116, A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 25 February, 2000 (25.02.00), Claims 1 to 4; Par. Nos. 0003, 0010 to 0017, 0044, etc. (Family: none)	1-3, 12-15
EX	JP, 11-195427, A (Fujitsu Limited), 21 July, 1999 (21.07.99), Claims 1, 2; Par. No. 0020, etc. (Family: none)	1, 6, 7, 12-15
X	EP, 827230, A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.), 04 March, 1998 (04.03.98), Claims 1-17, pages 13-24, EXAMPLE (& JP, 10-144347, A Claims 1, 2; Par. Nos. 0011 to 0016, 0047 to 0056, etc. & US, 5976731, A)	1, 6, 7, 11-15
X	JP, 10-106624, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 24 April, 1998 (24.04.98), Claims 1 to 8; Par. Nos. 0006 to 0024, 0058, 0059, etc. (Family: none)	1, 4, 5, 11-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not
 considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing
 date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
 cited to establish the publication date of another citation or other
 special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
 means
 "P" document published prior to the international filing date but later
 than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or
 priority date and not in conflict with the application but cited to
 understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
 considered novel or cannot be considered to involve an inventive
 step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
 considered to involve an inventive step when the document is
 combined with one or more other such documents, such
 combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
 08 September, 2000 (08.09.00)

Date of mailing of the international search report
 19 September, 2000 (19.09.00)

Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/04291

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 10-74537, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 17 March, 1998 (17.03.98), Claims 1 to 7; Par. Nos. 0004 to 0024, 0060, 0061, etc. (Family: none)	1,4,5,8-15
X	JP, 9-330739, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 22 December, 1997 (22.12.97), Claims 1 to 9; Par. Nos. 0006 to 0036, 0071, 0072, etc. (Family: none)	1-3,11-15
X	US, 5316876, A (Yuasa Battery Co., Ltd.), 31 May, 1994 (31.05.94), Claim 1; Column 1, line 29 to Column 2, line 5 (& JP,5-29019, A : Claim 1; Par. Nos. 0004 to 0005, etc.)	1,6,7,12-15

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/04291

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.¹ H01M 10/40, H01M 2/34

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.¹ H01M 10/40, H01M 2/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E X	JP, 2000-58116, A, (三洋電機株式会社), 25. 2月. 2000 (25. 02. 00) 請求項 1 - 4、段落0003, 0010-0017, 0044など (ファミリーなし)	1-3, 12-15
E X	JP, 11-195427, A, (富士通株式会社), 21. 7月. 1999 (21. 07. 99) 請求項 1, 2、段落0020など (ファミリーなし)	1, 6, 7, 12-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。
 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

- * 引用文献のカテゴリー
- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献
- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 08. 09. 00

国際調査報告の発送日

19.09.00

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 植 前 充 司

4 X 9 4 4 5

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP, 827230, A, (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.), (04. 03. 98) CLAIMS1-17, PAGE13-24, EXAMPLE (& JP, 10-144347, A 請求項 1, 2、段落0011-0016, 0047-0056など & US, 5976731, A)	1, 6, 7, 11-15
X	JP, 10-106624, A, (富士写真フイルム株式会社)、24. 4月. 1998 (24. 04. 98) 請求項 1 - 8、段落0006-0024, 0058, 0059など (ファミリーなし)	1, 4, 5, 11-15
X	JP, 10-74537, A, (富士写真フイルム株式会社)、17. 3月. 1998 (17. 03. 98) 請求項 1 - 7、段落0004-0024, 0060, 0061など (ファミリーなし)	1, 4, 5, 8-15
X	JP, 9-330739, A, (富士写真フイルム株式会社)、22. 12月. 1997 (22. 12. 97) 請求項 1 - 9、段落0006-0036, 0071, 0072など (ファミリーなし)	1-3, 11-15
X	US, 5316876, A, (Yuasa Battery Co., Ltd.), (31. 05. 94) Claim1, Column1, line29-Column2, line5 (& JP, 5-29019, A : 請求項 1、段落0004-0005など)	1, 6, 7, 12-15